

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010007037 **Image available**

WPI Acc No: 1994-274748/ 199434

XRAM Acc No: C94-125545

Amorphous solar battery - has i-layers with band gap of i-layers decreasing gradually, then increasing again

Patent Assignee: SHARP KK (SHAF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6204515	A	19940722	JP 92347448	A	19921228	199434 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92347448 A 19921228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6204515	A	5	H01L-031/04	

Abstract (Basic): JP 6204515 A

The solar battery utilises a amorphous silicon germanium and amorphous silicon carbon as main materials and a profile with band air gap of i-layers is formed. The band air gap differs in the direction of film thickness of i-layers. The band air gap of i-layers decreases gradually and then increases again w.r.t. preset prodn. conditions regarding the band air gap.

USE/ADVANTAGE - For use is mass prodn. Element characteristics are good with luminous efficiency.

Dwg.1/5

Title Terms: AMORPHOUS; SOLAR; BATTERY; LAYER; BAND; GAP; LAYER; DECREASE; GRADUAL; INCREASE

Derwent Class: L03

International Patent Class (Main): H01L-031/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E05B

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-204515

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 L 31/04

識別記号
7376-4M

府内整理番号

F I

技術表示箇所
B

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-347448

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 三宮 仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

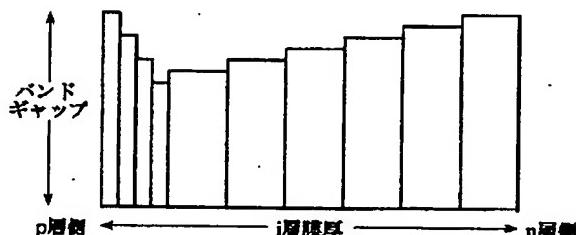
(74)代理人 弁理士 梅田 勝

(54)【発明の名称】 非晶質太陽電池およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 非晶質太陽電池の1層の膜質を改善して素子特性の改善を図ると共に、その製造方法を改善する。

【構成】 アモルファスシリコン合金材料を主たる原料とし、p i n構造を有する非晶質太陽電池において、1層の膜厚方向にバンドギャップの異なる層が積層され、該各1層のバンドギャップが順次漸減し、再度漸増するよう積層され、バンドギャップに応じて所定の作製条件になっていることを特徴とする非晶質太陽電池。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】アモルファスシリコン合金材料を主たる原料とし、 $p-i-n$ 構造を有する非晶質太陽電池において、1層の膜厚方向にバンドギャップの異なる層が積層され、該各1層のバンドギャップが順次漸減し、再度漸増するように積層されていることを特徴とする非晶質太陽電池。

【請求項2】1層のアモルファスシリコン合金材料がアモルファスシリコンゲルマニウムであることを特徴とする請求項1の非晶質太陽電池。

【請求項3】1層のアモルファスシリコン合金材料がアモルファスシリコンカーボンであることを特徴とする請求項1の非晶質太陽電池。

【請求項4】ロール・トゥ・ロール方式で製造する非晶質太陽電池の製造方法において、第1導電型層を形成した後、1層をガス流量が独立に制御できる6室以上の複数のチャンバーで分割形成し、その後第2導電型層を形成することを特徴とする非晶質太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非晶質太陽電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年アモルファスシリコンおよびその合金材料を主たる原料とした非晶質太陽電池の効率改善を図るために、1層のバンドギャップにプロファイルが設けられた太陽電池が提案されている。このような方法は例えば特開平01-71182に開示されている。バンドギャッププロファイル技術とは図4に示すように、1層中のバンドギャップを連続的に変化させ、 p 層、 n 層側両端ではバンドギャップが広く、受光面側である p 層よりにバンドギャップの最も狭い部分が設けられた、つづみ型のバンドギャップ構造にすることである。

【0003】例えばa-SiC、a-SiGe等の材料においてその組成比を変えることにより形成することができる。このような構造にすることによって、3種類の効果により特性が改善される。まず受光面側、すなわち p 層側におけるキャリア発生を多くし、ホールの収集を容易にする。次に低品質膜を p 層側に、高品質膜を n 層側に配置することにより、ホールの輸送特性を改善する。最後に内部電界がバンドギャップの傾斜により強化されるため、キャリアの収集が改善される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように素子特性の改善において、バンドギャッププロファイル技術は大きな効果があるが、ガス流量を連続的に変化させて形成するために作製条件が限定されるという問題があった。例えばa-SiGe膜を作製する場合にバンドギャップの低い膜とバンドギャップの高い膜では最適な作製条件は異なるが、ガス流量を連続的に変化させるために両方の

最適条件を満たすことは困難である。例えばそれぞれの作製条件において水素希釈率は異なっており、バンドギャップの低い膜では水素希釈率は高く、バンドギャップの高い膜では水素希釈率は低い方が望ましいが、圧力、堆積速度等の条件が異なるため、水素希釈率を連続的に変化させることは困難であった。

【0005】またその製造にはバンギャップにプロファイルを設けるために、流量制御装置を用いて流量を連続的にコントロールする必要があり、パッチ方式で太陽電池を所定の数量ごとに処理しなければ製造できなかつた。そのため連続的に帯状の基板を用いて製造することを特徴とする、大量生産に適したロール・トゥ・ロール方式ではその製造が困難であった。またロール・トゥ・ロール方式では、連続的に帯状の基板に形成するために、各層の基板の送り速度を一定としなければならず、1層は2~3室で分割形成されるが、作成条件が同一であった。

【0006】本発明はこのような問題点に鑑み、バンドギャッププロファイル素子よりも優れた素子特性を持ち、なおかつ大量生産に適したロール・トゥ・ロール方式で製造できる素子構造およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のアモルファスシリコン合金材料を主たる原料とし、 $p-i-n$ 構造を有する非晶質太陽電池は、1層の膜厚方向にバンドギャップの異なる層が積層され、該各1層のバンドギャップが順次漸減し、再度漸増するように積層された構造としている。

【0008】また1層のアモルファスシリコン合金材料がアモルファスシリコンゲルマニウムないしアモルファスシリコンカーボンから形成されている。

【0009】さらにアモルファスシリコン合金材料を主たる原料とし、 $p-i-n$ 構造を有する非晶質太陽電池をロール・トゥ・ロール方式で製造する方法において、第1導電型層を形成した後、1層をガス流量が独立に制御できる6室以上の複数のチャンバーで分割形成し、その後第2導電型層を形成するようにしたものである。

【0010】

【作用】本発明は従来バンドギャッププロファイル太陽電池では連続的であったバンドギャップの変化を、図1のような離散的な異なるバンドギャップの積層構造とすることにより同等の効果を得るとともに、各層の最適な作製条件での作製が可能となり、バンドギャッププロファイル太陽電池以上の特性を得が得られる。本発明のごとく、1層を複数に分割し、それぞれ最適な条件で作製することが望ましい。

【0011】また本発明の非晶質太陽電池の1層におけるアモルファスシリコン合金材料がアモルファスシリコンゲルマニウムとすると、短絡電流が高くなる。

【0012】さらに本発明の非晶質太陽電池の1層におけるアモルファスシリコン合金材料がアモルファスシリコンカーボンであることにより、開放電圧の高くなる。

【0013】そしてロール・トゥ・ロール方式でバンドギャッププロファイル太陽電池を作製するのは困難であったが、本発明のように1層をガス流量が独立に制御できる6室以上の複数のチャンバーで分割し、各1層を形成するチャンバーにおいて、作製条件を変えることは可能である。具体的には図5に示したロール・トゥ・ロール方式のプラズマCVD装置で、各1層をガス流量が独立に制御できる6室以上の複数のチャンバーで分割し、それぞれのチャンバーにおいて、S1元素を含むガスとバンドギャップ制御元素を含むガスの流量比、パワー、水素希釈率等を制御することにより、高効率な太陽電池を製造することができる。

【0014】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0015】実施例1

本発明の一例である単層型a-SiGe素子に関する実施例を示す。実施例のバンドギャップ構造の概略図を図1に、a-SiGe素子の構造概略図を図2に示す。まず実施例の単層型a-SiGe素子の構造について述べる。ステンレス基板1上にT1層2を50nm、Ag層3を100nm、ZnO層4を100nm、アモルファスシリコンn層5を100nm、アモルファスシリコングルマニウム1層6を220nm、アモルファスシリコンカーボンp層7を10nm、透明導電膜8としてITOを60nm、金属集電極9としてAlを600nmを順次積層した構造である。実施例において基板1は特にステンレスに限られるものではなく、透明な可撓性の基板を用いても作製できる。また透光性基板を用いた場合には透光性基板側から光を入射する構造にしてもよい。

【0016】T1層2は基板との密着性を改善するために用いている。Ag層3は裏面における光の反射層として用いているが、反射率が高い他の金属で代用することも可能である。またその表面は凹凸構造であることが望ましい。即ち、凹凸構造にすることにより、裏面で反射した光は散乱され、膜中における光の光路長が伸びるために、光の吸収が多くなるからである。ZnO層4を挿入していることも、光の散乱を一層大きくする効果があるからである。アモルファス層はn ipという順序で積層されているが、透光性基板側を用いた場合にはp inという順序になる。いずれの場合にもごのよう、光入射側はp層であることが望ましい。透明導電膜8はITOに限らずSnO_x、ZnOを用いることが可能である。金属集電極9はAl以外でもよいが、電気伝導の良い金属のほうが望ましい。

【0017】次に実施例の素子であるアモルファスシリ

コンゲルマニウム1層6について述べる。1層は十分割されており、各層のバンドギャップは図1のようにn層側から1.75eV、1.7eV、1.65eV、1.6eV、1.55eV、1.5eV、1.45eV、1.55eV、1.65eV、1.75eVの順に積層されている。各層の膜厚はn層側から30nm、30nm、30nm、30nm、30nm、30nm、10nm、10nm、10nmの順になっている。ここで各層のSiH4流量とGeV4流量の合計と水素流量の比率はn層側から0.3倍、1倍、3倍、10倍、20倍、20倍、20倍、3倍、0.3倍とそれぞれのバンドギャップに適した水素希釈率となっている。図3に示すごとく、本発明では非常に多く分割しなくとも、バンドギャッププロファイル太陽電池と同等以上の効果が得られる。

【0018】図に分割数と素子特性およびバンドギャッププロファイル太陽電池の特性比較を示す。10分割すればバンドギャッププロファイル太陽電池と同等以上の特性となるが、6分割程度でもほぼ同等の値が得られることがわかる。6分割の場合は各層のバンドギャップはn層側から1.75eV、1.65eV、1.55eV、1.45eV、1.60eV、1.75eVの順に積層されている。各層の膜厚はn層側から72nm、72nm、72nm、15nm、15nm、15nmの順になっている。ここで各層のSiH4流量とGeV4流量の合計と水素流量の比率はn層側から0.3倍、3倍、10倍、20倍、3倍、0.3倍とそれぞれのバンドギャップに適した水素希釈率となっている。

【0019】ここで膜厚は同じ厚さで等分割する必要はない、光入射側であるp層側において、薄い膜厚で分割数を多くしておくことが望ましい。これは光入射側であるp層側でバンドギャップの変化の割合が大きく、またキャリアの発生が多いためである。このような構造にすることにより従来のバンドギャッププロファイル太陽電池よりも成膜条件、主に水素希釈率が最適化された結果、従来に比較して約5%効率が改善された。

【0020】ここではアモルファスシリコンゲルマニウムの場合について示したが、アモルファスシリコンカーボンの場合も同様の積層構造にすることにより、従来のバンドギャッププロファイル太陽電池と比較して効率が約5%改善した。

【0021】なお、本発明の太陽電池は単層型太陽電池に限られるものではなく、2層ないし3層に積層された太陽電池の一部、あるいは全部に用いてよい。

【0022】実施例2

実施例1のロール・トゥ・ロール方式を用いた製造方法を示す。まずあらかじめステンレス基板1上に150～350℃、望ましくは200℃で電子ビーム蒸着によりT1層2を50nm、Ag層3を基板温度200～400℃、望ましくは350℃で100nm蒸着し、その上

5

にZnO層4を150~350°C、望ましくは200°Cで100nm形成したロール状基板を形成する。このようにして形成したロール状の基板上にアモルファスシリコンn層5、アモルファスシリコンゲルマニウム1層6、アモルファスシリコンカーボンp層8をプラズマCVD

6

*VD法により順次積層する。アモルファス層の形成条件としては、RFパワーは10W、圧力は0.1~0.3 Torrであり、ガス流量条件は表1に示した。

【0023】

【表1】

単位(sccm)

	SiH4	H2	GeH4	PH3	B2H6	CH4
p	30	150			0.5	45
i	5	1.5~130	0~1.6			
n	60	20		0.7		

【0024】アモルファスシリコンn層5を100nm形成した後、アモルファスシリコンゲルマニウム1層6を形成する。このとき、図1のようなバンドギャップ構造になるようにGeH4ガスとSiH4ガスの流量比と水素希釈率を制御することにより形成する。SiH4ガス流量は一定であり、各層のGeH4ガス流量はn層側から順に、0 sccm, 0.4 sccm, 0.8 sccm, 1.2 sccm, 1.6 sccm, 1.28 sccm, 0.96 sccm, 0.64 sccm, 0.32 sccm, 0 sccm、水素ガス流量は同様に1.5 sccm, 33.6 sccm, 65.7 sccm, 97.8 sccm, 130 sccm, 104.3 sccm, 78.6 sccm, 52.9 sccm, 27.2 sccm, 1.5 sccmである。

【0025】図5にロール・トゥ・ロール方式を用いたプラズマCVD装置の概略図を示す。左右にそれぞれロールの取り出し室と仕込み室があり、n層、i層、p層を順次形成するために、12室のチャンバーからなっている。各チャンバーの接続部分ではガスのまわり込みを減少させるために不活性ガスを流して分離する構造となっている。ロール状の基板は、まずアモルファスシリコンn層5を形成するチャンバーを通り、アモルファスシリコンゲルマニウム1層を形成する10室のチャンバーを順次通過することにより、図1に示したようなバンドギャップ構造が形成される。そしてアモルファスシリコンカーボンp層7を形成するチャンバーを通過し、アモルファスシリコンカーボンp層7を10nm形成する。その後、マグネットロンスパッタリング法で透明導電膜8であるITOを60nm、電子ビーム蒸着法でA19の集電極を600nm形成する。このようにして量産性に優れたロール・トゥ・ロール方式で、従来は作製困難であった高効率な太陽電池を製造することが可能にな

った。

【0026】

【発明の効果】以上のように本発明により成膜条件、主に水素希釈率が最適化された結果、太陽電池の効率は向上し、またアモルファスシリコンゲルマニウム、アモルファスシリコンカーボンを適用した結果、それぞれ短絡電流および開放電圧が改善された。さらに量産性に優れたロール・トゥ・ロール方式を用いた製造方法を適用して、バンドギャッププロファイル太陽電池と同等以上の効率を持つ太陽電池が製造できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の非晶質太陽電池のバンドギャップ構造を説明する概略図である。

【図2】本発明実施例の非晶質太陽電池の素子構造を説明する概略図である。

【図3】本発明実施例の素子特性および従来のバンドギャッププロファイル太陽電池の素子特性を比較した図である。

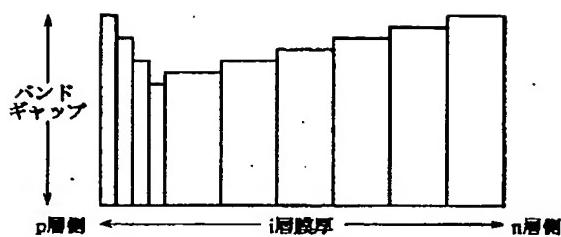
【図4】従来のバンドギャッププロファイル太陽電池のバンドギャップ構造の概略図である。

【図5】本発明の太陽電池を大量生産するのに適したロール・トゥ・ロール方式の製造装置の概略図。

【符号の説明】

- 1 ステンレス基板
- 2 Ti層
- 3 Ag層
- 4 ZnO層
- 5 アモルファスシリコンn層
- 6 アモルファスシリコンゲルマニウム1層
- 7 アモルファスシリコンカーボンp層
- 8 透明導電膜
- 9 金属集電極

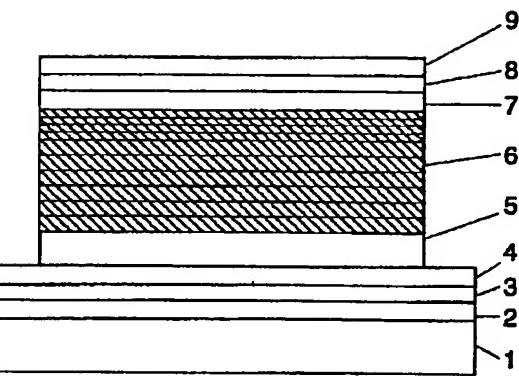
【図1】



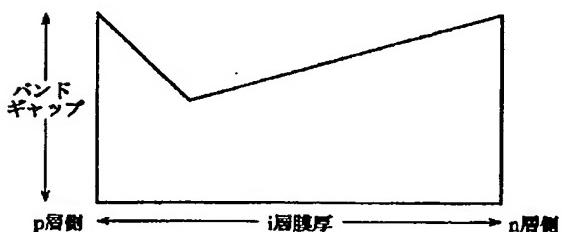
【図3】

分割数	バンドギャップ構造	I_{sc} mA/cm ²	V _{oc} V	FF	η %
6分割		24.0	0.62	0.63	9.37
10分割		24.2	0.62	0.66	9.91
従来		23.8	0.62	0.64	9.44

【図2】



【図4】



【図5】

